Pitié-Salpêtrière

Université Pierre-et-Marie-Curie

Faculté de Médecine
Pierre-et-Marie-Curie

PCEM 1

Support de cours

CHIMIE GENERALE

CHAPITRE I - ATOMISTIQUE

Professeur Antoine GEDEON
Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 28/5/2007)

CHAPITRE I : ATOMISTIQUE

1. Structure de l'atome.

- Le noyau et les électrons.

- Les atomes sont constitués d'un noyau très dense, chargé positivement, entouré d'électrons (charge électrique négative).
- Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées **nucléons**.

		Charge électrique	Masse
Noyau	Proton :	$q = +1,602.10^{-19}$ C	$m_p = 1,6726.10^{-27}$ kg $= 1836\ m_e$
	Neutron :	0	$m_n = 1,6749.10^{-27}$ kg $= 1839\ m_e$
	Electron :	$q = -1,602.10^{-19}$ C	$m_e = 9,1094.10^{-31}$ kg

- Un **nucléide** est une espèce atomique symbolisée par : $^{A}_{Z}\mathbf{X}$

Il est défini par : Z : numéro atomique ⇒ nombre de protons
A : nombre de masse ⇒ nombre de nucléons

$^{12}_{6}C$ ← nucléide

A = Z + N

D'où le nombre de neutrons : **N = A – Z**

- Des nucléides ayant le **même nombre de protons** (même Z) correspondent au **même élément**. Ils portent le même nom. Exemple : Magnésium : $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$, $^{26}_{12}Mg$

- Les **isotopes** d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z, mais des nombres de masse A différents.

Exemple : $^{1}_{1}H$: hydrogène et $^{2}_{1}H$: deutérium

- **Masse atomique réelle** = masse d'un atome réel : s'exprime en kg ou en u.m.a. (u) (unité de masse atomique). L'isotope $^{12}_{6}C$ sert de référence : on postule qu'un atome réel qui pèse $1{,}99625.10^{-26}$ kg correspond à 12 u exactement ⇒ $1\ u = 1{,}66054.10^{-27}$ kg

⇒ $1\ u \approx m_p \approx m_n$

- **Nombre d'Avogadro N_A** :

C'est le nombre d'atomes réels contenus dans 1 mole de l'isotope $^{12}_{6}C$ du carbone.

Mole = unité de substance et on postule que 1 mole de $^{12}_{6}C$ pèse exactement 12 $g.mol^{-1}$

$$\Rightarrow N_A = 12.10^{-3} / 1{,}99625.10^{-26} = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$$

- **Masse atomique moyenne d'un élément :** masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

$$M = \sum_i \frac{\tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$$

$\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_n$: % (abondance des différents isotopes de l'élément)
$M_1, M_2, \ldots M_n$ leurs masses atomiques respectives

Exemple : le chlore naturel contient 75 % de l'isotope ^{35}Cl et 25 % de l'isotope ^{37}Cl.

La masse atomique moyenne est : $M = \dfrac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35{,}5$ u

- Masse molaire d'un élément = masse d'une mole (symbole : mol) de cet élément :
mol = ensemble de $N_A = 6{,}022.10^{23}$ entités identiques (atomes, molécules, particules ..)

- *Exemple* : Masse atomique réelle de 1 atome du nucléide $^{14}N \approx 14$ u
Masse molaire de 1 mole de ^{14}N, c'est à dire la masse de $6{,}022.10^{23}$ atomes de $^{14}N \approx 14$ g.mol^{-1}

La masse molaire (d'une mole) d'un nucléide exprimée en g.mol^{-1} est exactement égale à la masse atomique (d'un atome réel de ce nucléide) exprimée en u.m.a.

- Masse molaire d'une molécule = somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule : Ex : $M(H_2O) = (1 \times 2) + 16 = 18$ g.mol^{-1}

2. Modèle de Bohr. Cas de l'atome H.

2.1. Objectif.

Répartition des électrons autour du noyau - Détermination de l'énergie.

2.2. Energie dans un état stationnaire donné.

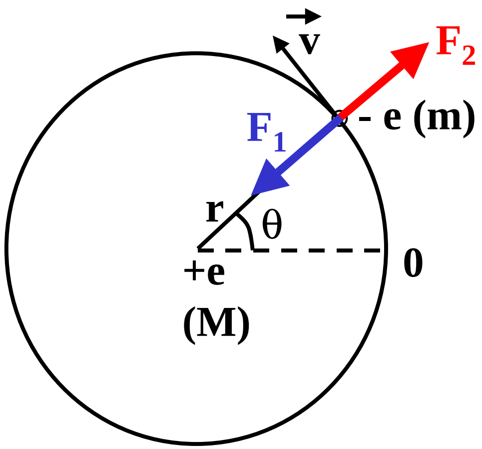
- L'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile.
- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne ➡ $F_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r^2}$

$\varepsilon_0 = 8{,}85\ 10^{-12}\ C^2\ N^{-1}\ m^{-2}$ (permittivité du vide) ; r = rayon de l'orbite

- L'électron est aussi soumis à la force centrifuge F_2 ➡ $F_2 = m\,\mathbf{a} = mv^2 / r$

- A l'équilibre : $F_1 = F_2$ ➡ $\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$ ➡ $r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{mv^2}$ **(1)**

Energie totale = Energie potentielle + Energie cinétique



Energie potentielle : $E_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}$

Energie cinétique : $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}\right)$

➡ Energie totale : $E = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}\right)$ **(2)**

2.3. Hypothèses de Bohr.

1) L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou **permises,** de telle sorte que **son énergie reste constante.**
2) Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou **de niveau d'énergie.**

- Orbites permises <=> **orbites stationnaires** <=> $2\pi r = n\lambda$ (n = 1, 2, 3...)

- Louis de Broglie : A toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v) on associe une radiation de longueur d'onde : $\lambda = \dfrac{h}{mv}$ **(3)**

On a alors : $2\pi r = \dfrac{nh}{mv}$; soit $v = \dfrac{nh}{2\pi mr}$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation (1), on détermine :

- le rayon des orbites : $r_n = n^2 \dfrac{\varepsilon_o h^2}{\pi m e^2}$ $\Rightarrow r_1 = 5{,}3.10^{-11}$ m = 0,53 Å

- l'énergie correspondante (2) : $E_n = -\dfrac{1}{n^2}\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -\dfrac{1}{n^2}.K = -\dfrac{1}{n^2}.13{,}6$ (eV)

K = constante

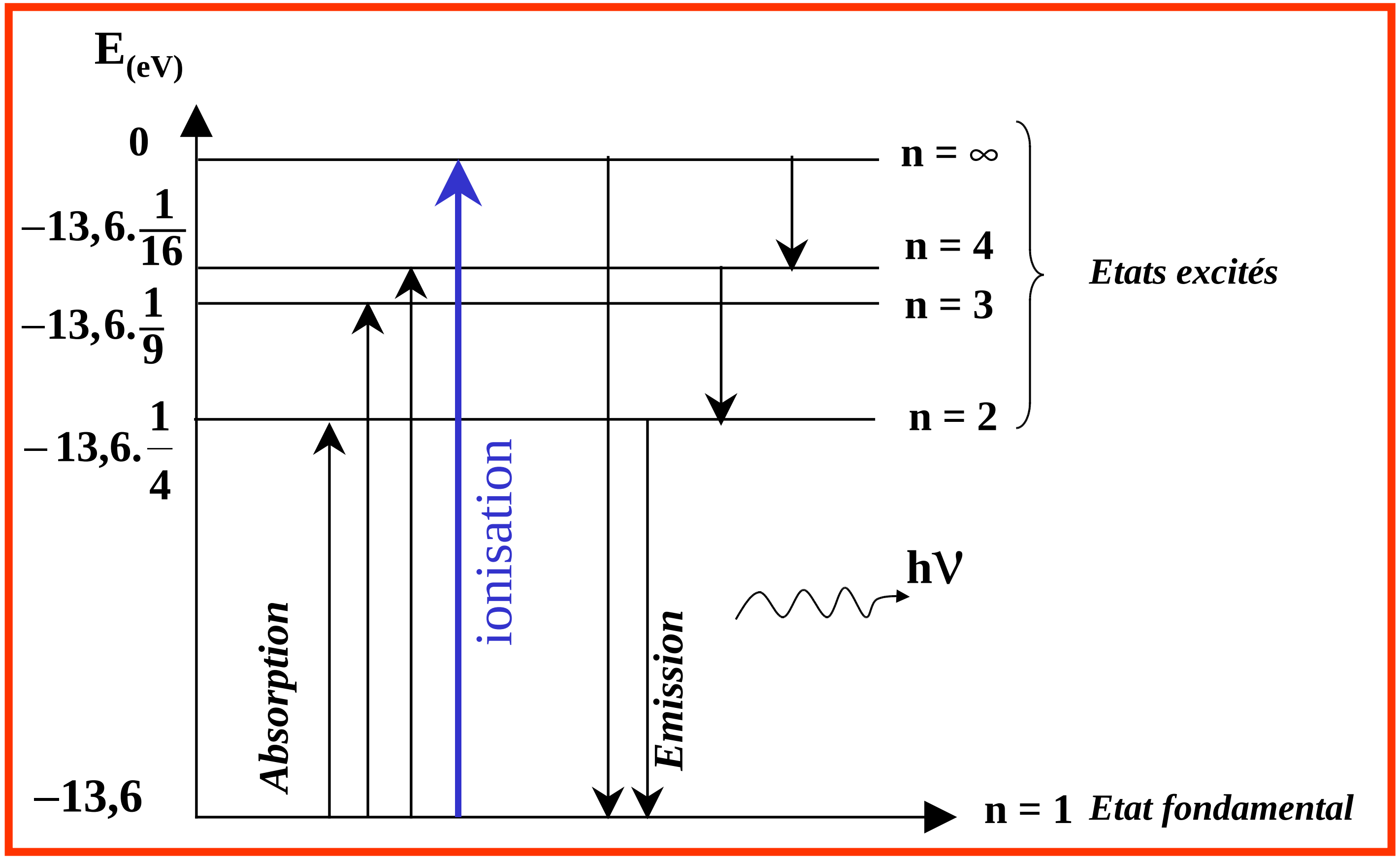
$K = 2{,}18.10^{-18}$ J, soit en eV : K = 13,6 eV (1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J)

2.4. Transitions entre niveaux électroniques.

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f , se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde; c : vitesse de la lumière : c = 3.10^8 $m.s^{-1}$; h : constante de Planck : h = $6,626.10^{-34}$ J.s



Or, pour l'atome H : $$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\,\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6\ \frac{1}{n^2}\ (\text{eV})$$

$\Rightarrow$ **L'écart d'énergie entre deux niveaux** n_i et n_f s'écrit :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13{,}6\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)\ (\text{en eV})$$

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}62.10^{-34}(\text{J.s})\ 3.10^{8}(\text{m/s})}{\lambda_{(m)}}$$

$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{19{,}86.10^{-26}}{\lambda_{(m)}\ 1{,}6.10^{-19}} = \frac{12{,}41.10^{-7}}{\lambda_{(Å)}\ 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda_{(Å)}}$$

$1\ \text{eV} = 1{,}602.10^{-19}\ \text{J}$

$1\ Å = 10^{-10}\ \text{m}$

$$\lambda_{(Å)} \approx \frac{12400}{|\Delta E_{(eV)}|}$$

avec : $|\Delta E| = 13{,}6\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$

3. Description quantique de l'atome H.

3.1. Nombres quantiques.

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques**.

1) Le nombre **n**, **nombre quantique principal** : n = 1, 2, …. ∞

   - quantifie l'énergie de l'électron,
   - définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

   n = 1 ⇒ couche K ; n = 2 ⇒ couche L ; n = 3 ⇒ couche M ; *etc...*

2) Le nombre ***l*, nombre quantique secondaire**, avec : $0 \leq l \leq n - 1$

   l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

   $l = 0$ ⇒ sous-couche *s*

   $l = 1$ ⇒ sous-couche *p*

   $l = 2$ ⇒ sous-couche *d*

   $l = 3$ ⇒ sous-couche *f*

3) Le nombre **m_l, nombre quantique magnétique**, avec : $-l \leq m_l \leq l$:

m_l définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow$ 1 seule orientation $\Rightarrow$ 1 orbitale *s* $\Rightarrow$ 1 case quantique □

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0 ; 1 \Rightarrow$ 3 orientations $\Rightarrow$ 3 orbitales *p* de même énergie

$\Rightarrow$ 3 cases quantiques □□□

4) Le **nombre quantique de spin *s***, avec *s* **= + 1/2** dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles : $m_s = +1/2$ (↑) et $m_s = -1/2$ (↓)

3.2. Fonction d'onde ψ.

ψ est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : **n, *l* et m_l : $\psi_{n,l,m}$**

Exemple : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde : $\psi_{2,0,0}$

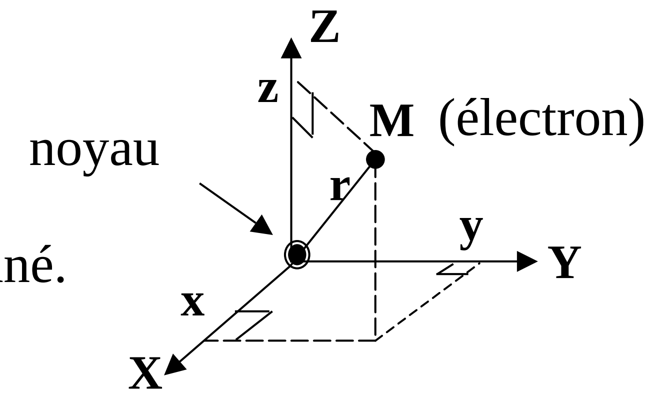
Equation de Schrödinger

- Equation fondamentale de la mécanique ondulatoire : $\hat{H}\psi = E.\psi$
- Elle permet de calculer ψ.

3.3. Densité de probabilité.

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M(x, y, z) s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 \, dV$$

- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

> $|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence
> ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

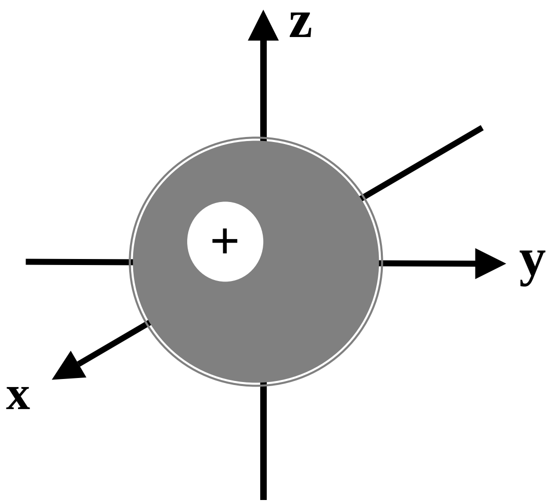
Probabilité de trouver l'e⁻ dans tout l'espace $= 1 \Rightarrow \int_{espace} dP = \int_{espace} \psi^2 dV = 1$

4. Représentation graphique des fonctions ψ_{n,l,m_l}

4.1. Description de l'orbitale « s ».

La condition l = 0 implique m_l = 0.
Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{\mathbf{n,0,0}}$ ou $\Psi_{\mathbf{ns}}$

Pour les orbitales *s*, la densité de probabilité de présence Ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon *r* est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec *r*. L'orbitale est dite de **symétrie sphérique**.

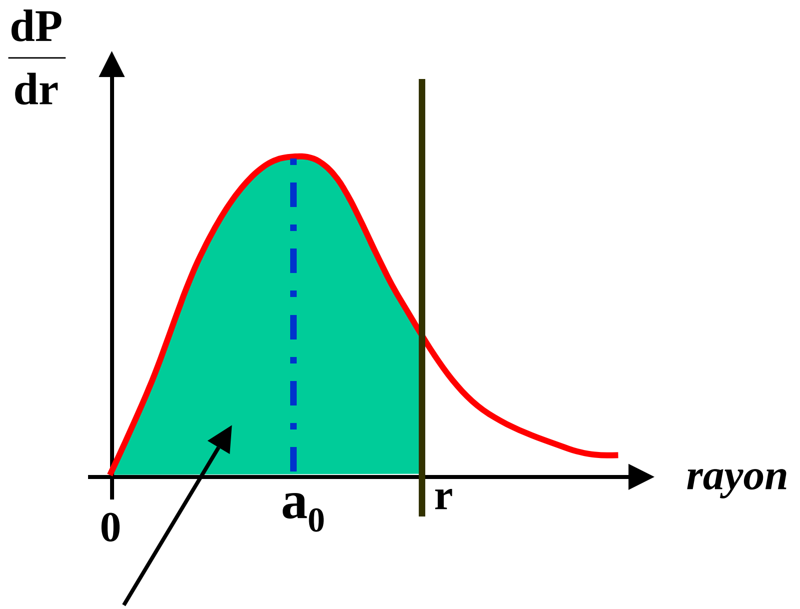


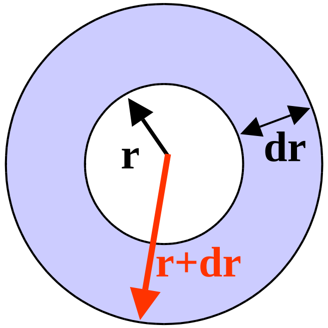
Orbitale "1s"

Remarque : le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{1s}}$

4.2. Densité de probabilité radiale : $D = \dfrac{dP}{dr}$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.





volume compris entre deux sphères de rayon r et r + dr

Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau

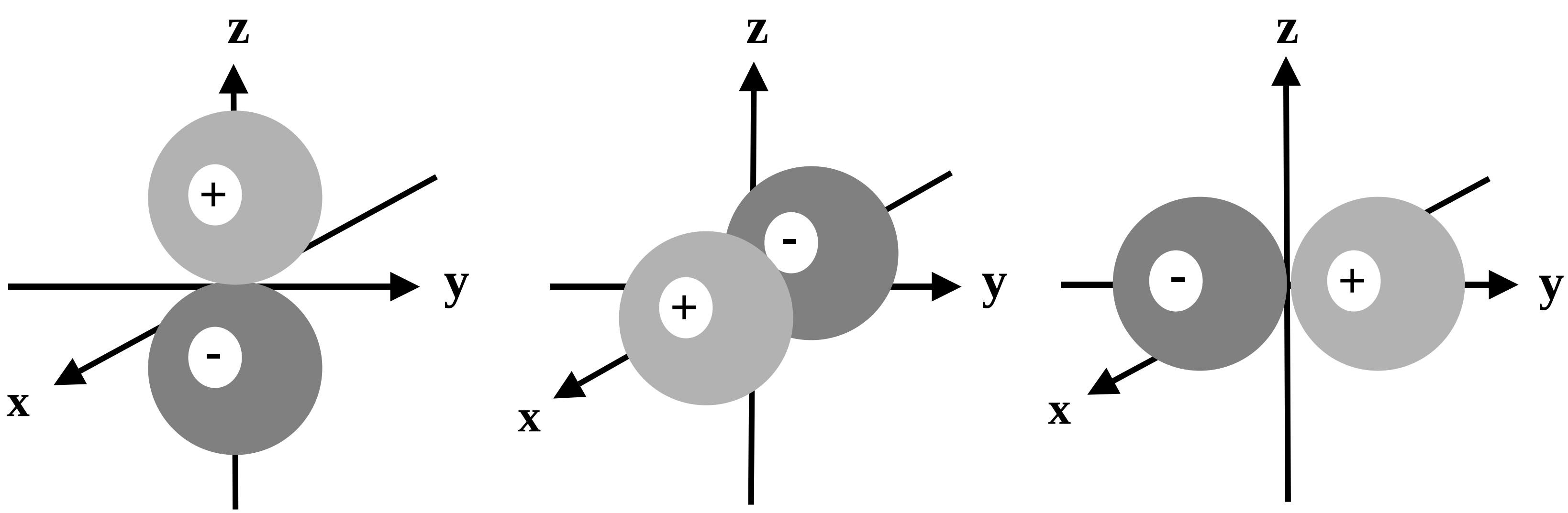
a_0 = rayon de l'atome de Bohr = 0,53 Å

Pour r = a_0 = 0,53 Å $\Longrightarrow$ on a 33 % de chance de trouver l'e^- à l'intérieur de la sphère.

Pour r = 4,2 a_0, P = 99 % et pour r ≈ 6 a_0, P = 99,9 %

4.3. Description des orbitales « p ».

Les orbitales p (***l* = 1**) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes *x*, *y* et *z* du trièdre de référence.
On les appelle donc "n p_x", "n p_y" et "n p_z" selon la valeur de m_l ($n \geq 2$).



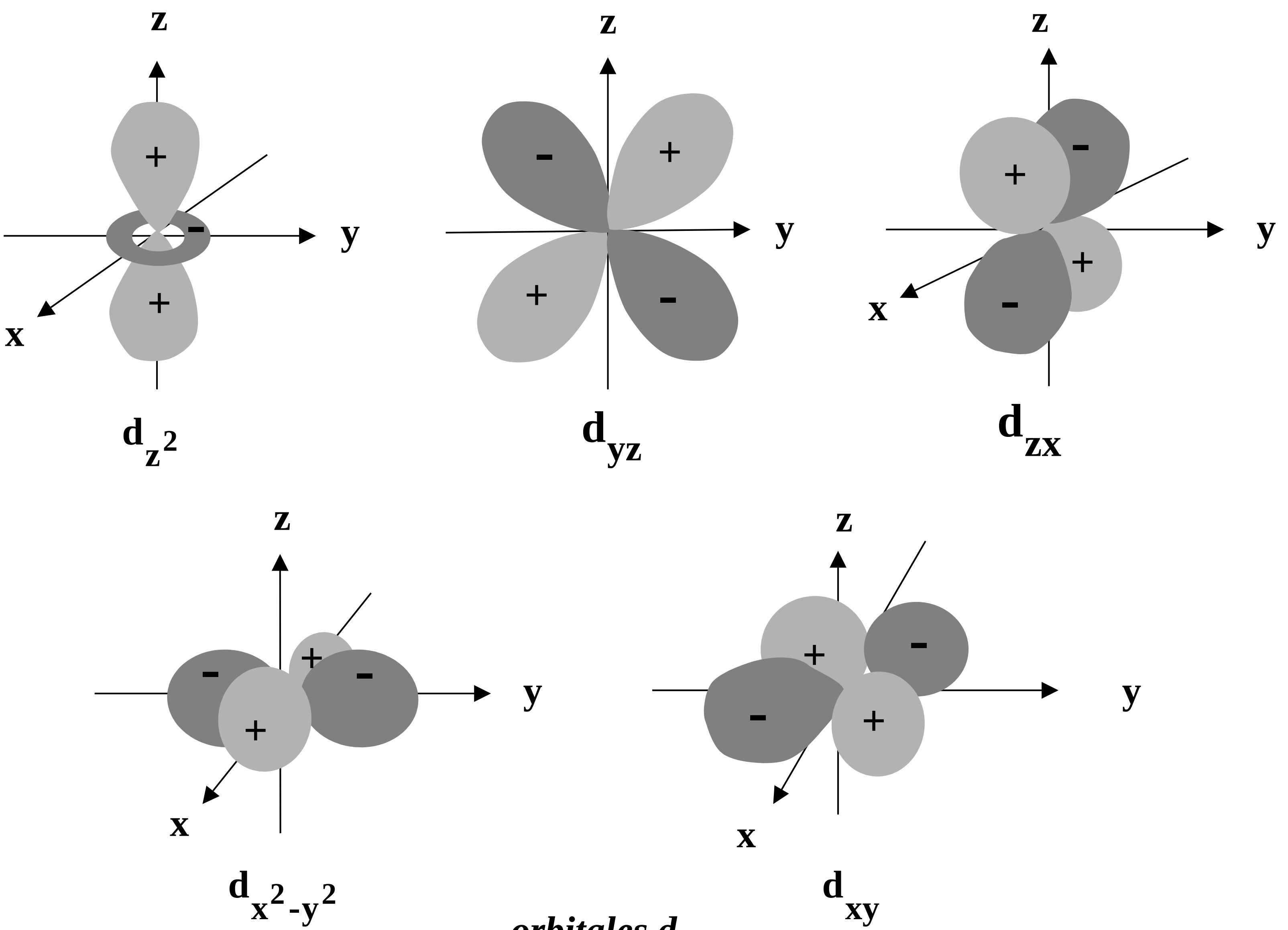
2 p_z **2 p_x** **2 p_y**

$m_l = 0$ **$m_l = \pm 1$**

Remarque : le signe + ou – indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ.

4.4. Description des orbitales « d ».

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ $(n \geq 3)$.



orbitales d

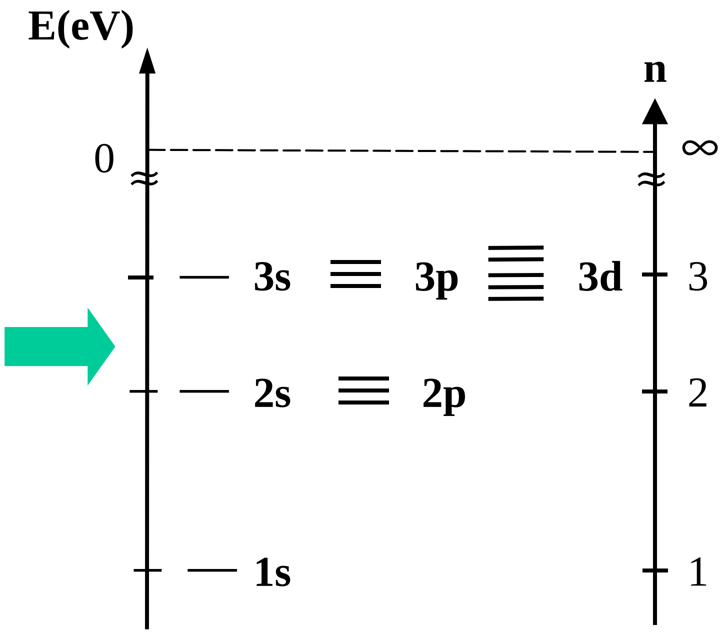
5. Structure électronique des atomes.

5.1. Diagrammes d'énergie.

- Hydrogène et hydrogénoïdes
(hydrogénoïde : UN seul électron; Z ≠ 1)
Exemple : $_2He^+$

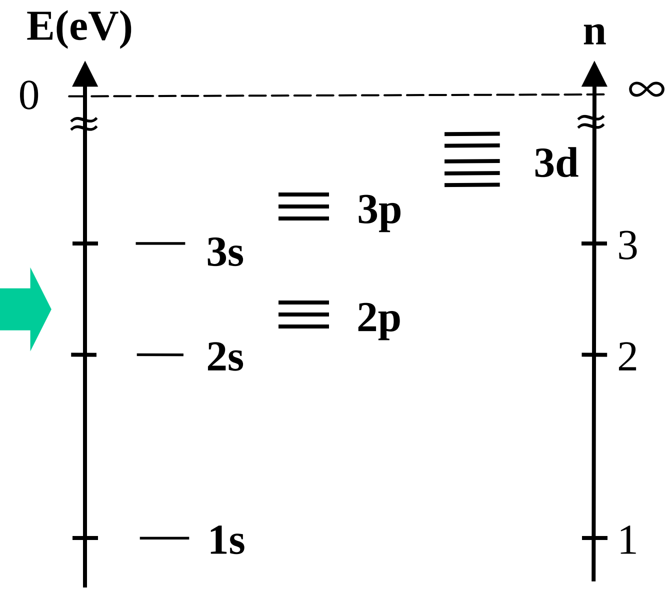
⇒ E ne dépend que de n : $E_{(eV)} = -13,6.\frac{Z^2}{n^2}$

Il y a dégénérescence d'énergie pour les sous-couches *s, p, d, f* d'une même couche électronique.



- Atomes polyélectroniques

E dépend de **n** et de ***l*** : il y a **levée de la dégénérescence des sous-couches *s, p, d, f*** d'une même couche électronique.



5.2. Répartition des électrons ou configuration électronique.

1) Principe d’exclusion de Pauli.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2$ (↑**)** ou –1/2 (↓**)**.

- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons qui** dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés** ↑↓**.**

↑↓

- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié ou célibataire.**

- Une orbitale vide constitue une **lacune électronique.**

2) Principe de stabilité.

- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son **état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse**.

- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du **"(n + *l*) minimal"**

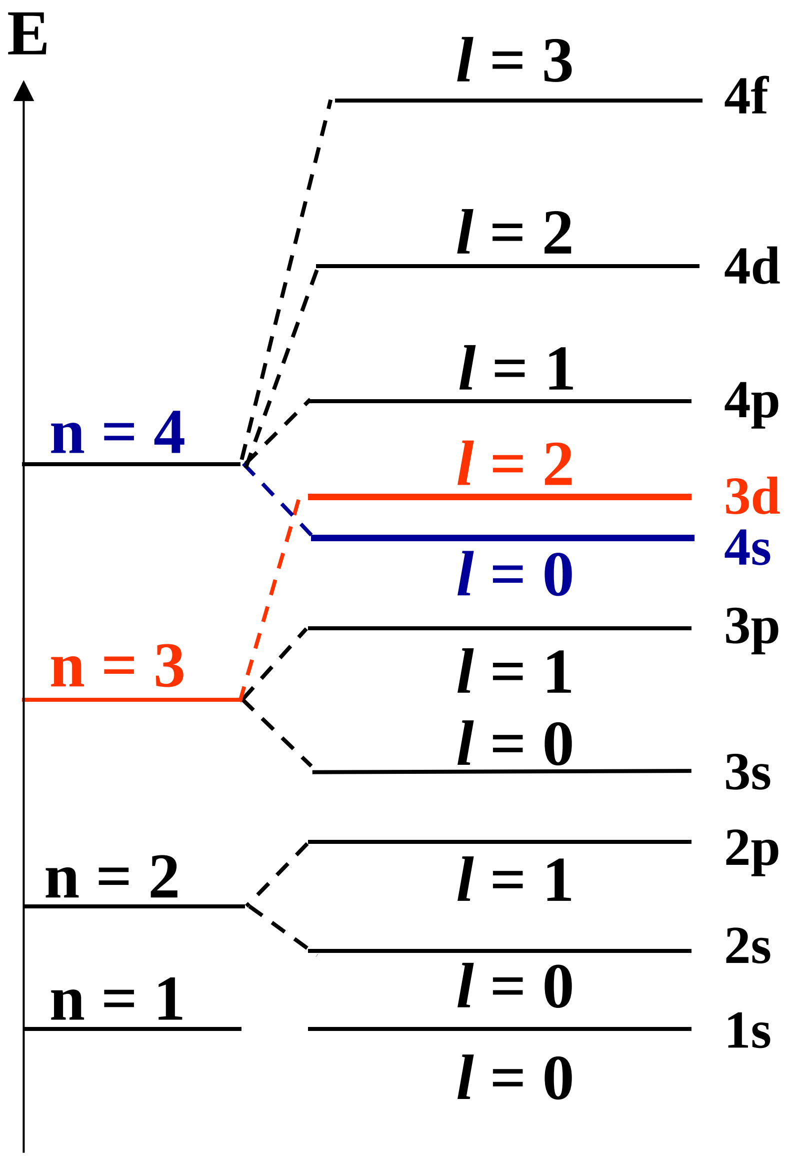
$$(n + l) \searrow \;\Rightarrow\; E \searrow$$

pour des niveaux ayant le même $(n + l)$: $n \searrow \Rightarrow E \searrow$

⇒ la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme (n + *l*) la plus petite.

- La **règle de Klechkowski** :

l \ n	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f



<u>!! : cas des sous-couches 4s et 3d</u> :

4s : n = 4 ; *l* = 0 ⇒ n + *l* = 4

3d : n = 3 ; *l* = 2 ⇒ n + *l* = 5

$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

- ***Exemples :***

Structure électronique ou configuration électronique à l'état fondamental :

$_{8}$**O** (8 électrons à placer) : **$1s^2$ / $2s^2$, $2p^4$** $\Rightarrow$ électrons de cœur / électrons de valence

$_{27}$**Co** : **$1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $\underline{4s^2, 3d^7}$**

Il est préférable d'écrire : **$1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $\underline{3d^7, 4s^2}$**

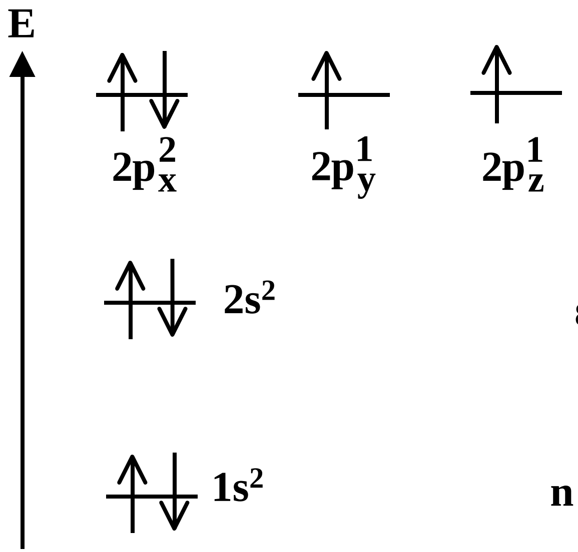
Exceptions à la règle de Klechkowski.
Exemples :

- le chrome : $_{24}$**Cr : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $3d^5$, $4s^1$** et non pas : **$3d^4$, $4s^2$**

- le cuivre : $_{29}$**Cu : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $3d^{10}$, $4s^1$** et non pas : **$3d^9$, $4s^2$**

3) Règle de Hund (règle du spin maximal).

Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.

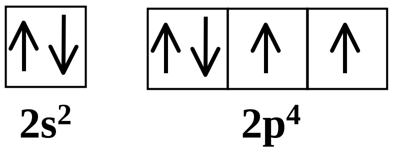


$_8O$: $1s^2$ / $2s^2$ $2p^4$

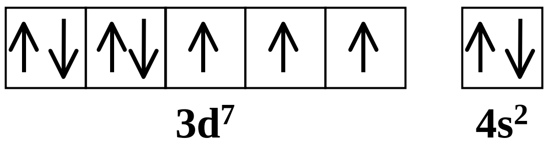
2 p^4 : **n = 2**, ***l* = 1**, **4e$^-$ dans la sous couche p**

- Utilisation des **cases quantiques symbolisant chacune une orbitale atomique.**

- pour **$_8O$** : **… /**

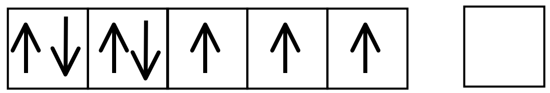


- pour **$_{27}Co$** : **… /**



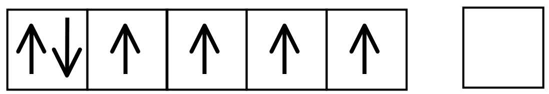
- Pour écrire la structure électronique d'une **espèce ionisée positivement :**
- **Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à *n* le plus grand).**
- Dans le cas des métaux de transition, **on enlève donc d'abord les électrons « s »**

Ainsi : $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$ - pour $_{27}\mathbf{Co^{2+}}$: **(25 e⁻)**



$3d^7$ **$4s^0$**

$Co \longrightarrow Co^{3+} + 3e^-$ - pour $_{27}\mathbf{Co^{3+}}$: **(24 e⁻)**



$3d^6$ **$4s^0$**

$_{29}Cu^+$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ / $3d^{10}$, $4s^0$

$_{29}Cu^{2+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ / $3d^9$, $4s^0$

6. La classification périodique des éléments.

6.1. La classification de Mendeleïev (1869).

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.

- Elle est constituée de **7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles"**.

- Le numéro atomique **croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne**.

- Les éléments d'une **même période** ont la **même valeur du nombre quantique principal maximal *n*.**

- Les éléments appartenant à une même colonne **ont généralement la même structure électronique externe**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de **la structure électronique externe des éléments :**

Bloc *s* : **ns^1** ou **ns^2** ; colonnes 1 et 2.

Bloc *p* : **ns^2, np^x** (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.
Remarque : $_2He$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

Bloc *d* : **$(n-1)d^x$, ns^y** (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : **"métaux de transition".**

Bloc *f* : **$(n-2)f^x$, $(n-1)d^y$, ns^2** (avec n = 6 ou 7, $0 \leq x \leq 14$; y = 0 ou 1 ou exceptionnellement 2 pour $_{90}Th$).

Les éléments pour lesquels *n* = 6 sont appelés **"Lanthanides"**; ceux pour lesquels *n* = 7 sont appelés **"Actinides"** (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc *s* (groups 1–2) — **Bloc *d*** (groups 3–12) — **Bloc *p*** (groups 13–18)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh												

Bloc *f*

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Td	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

6.2. Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs *s* (hormis H), *d*, *f* et une moitié du bloc *p* (en bleu-clair ou gris-clair sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb, Bi, Po ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\mathbf{Hg}$) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc *p* (en bleu-vert ou gris-foncé sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, N, C, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, $\mathbf{Br_2}$).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques.

(sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}\mathbf{Si}$) et le Germanium ($_{32}\mathbf{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire ($\mathbf{H_2}$) à 25°C. Il peut donner un ion positif ($\mathbf{H^+}$), mais aussi l'ion hydrure ($\mathbf{H^-}$).

6.3. Les familles (colonnes)

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : $\mathbf{ns^1}$

⇒ ils donnent des **cations monovalents** : Na^+, K^+ …

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : $Na_2O + H_2O \rightarrow 2\ NaOH$

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : $\mathbf{ns^2}$

⇒ ils donnent des **cations bivalents** : Mg^{2+}, Ca^{2+} …

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : $\mathbf{(n-1)d^x,\ ns^2}$ ($\mathbf{ns^1}$ ou $\mathbf{ns^0}$) avec $1 \leq x \leq 10$.

⇒ ils donnent des **cations à valences multiples** : Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^+, Cu^{2+} ...

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : $\mathbf{ns^2, np^1}$

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : $\mathbf{ns^2, np^2}$

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**.

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : **ns^2, np^3**

⇒ ils donnent principalement des **liaisons de covalence**

⇒ ils donnent des **oxydes acides** (N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5 ...) : $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : **ns^2, np^4**

⇒ ils donnent des **anions bivalents** : O^{2-}, S^{2-} ...

⇒ ils donnent des **oxydes acides** (SO_2, SO_3 ...) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : **ns^2, np^5**

⇒ ils donnent des **anions monovalents** : F^-, Cl^-, Br^- ...

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : **ns^2, np^6**, sauf pour He (**$1\ s^2$**)

La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon ($_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O (XeF_2, XeF_4, $XeOF_4$, XeO_3).

6.4. Caractéristiques atomiques et périodicité.

6.4.1. Energie d'ionisation.

- L'énergie de première ionisation, EI_1, est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, $A_{(g)}$ (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :

$$A_{(g)} \xrightarrow{EI_1} A^{+}_{(g)} + e^{-}$$

$$\mathbf{EI_1 > 0}$$

$$Ca_{(g)} \xrightarrow{EI_1} Ca^{+}_{(g)} + e^{-}$$

- L'énergie de $n^{ième}$ ionisation EI_n correspond à la réaction :

$$A^{(n\text{-}1)+}_{(g)} \xrightarrow{EI_n} A^{n+}_{(g)} + e^{-}$$

$$Ca^{+}_{(g)} \xrightarrow{EI_2} Ca^{2+}_{(g)} + e^{-} \qquad EI_2 > EI_1$$

Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

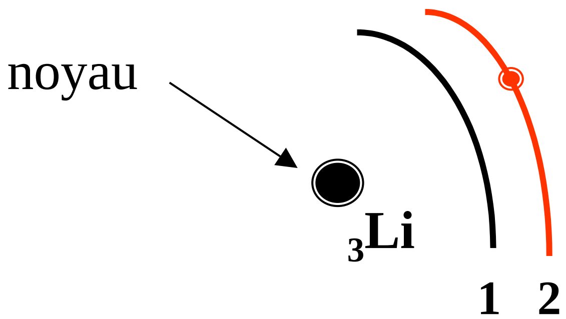
a) Dans une colonne, lorsque Z augmente (en allant de haut en bas) :

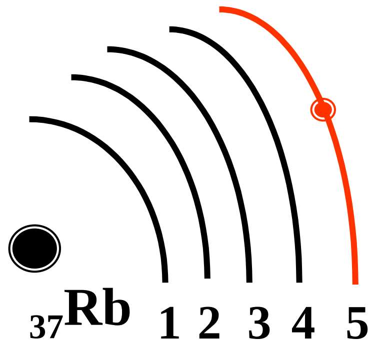
- **le nombre de couches augmente,**
- **la distance noyau - électron périphérique <u>augmente</u> (le rayon atomique augmente)**
  ⇒ « effet distance »,
- **la force d'attraction noyau - e^- périphérique <u>diminue</u> (e^- de plus en plus libre),**

➡ **l'énergie d'ionisation diminue.**

Exemple :

$_{3}Li$: $1s^2 / \underbrace{2s^1}$ **$_{37}Rb$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 / \underbrace{5s^1}$**





Effet distance : $EI_1(Rb) < EI_1(Li)$
$EI_1(Rb) = 402\ kJ.mol^{-1}$; $EI_1(Li) = 520\ kJ.mol^{-1}$

b) Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite) :

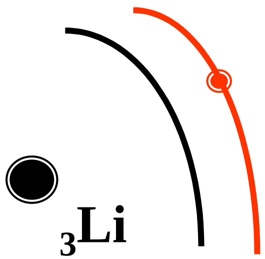
- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) ⇒ « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau - e^- périphérique <u>augmente</u>,
- la distance noyau - électron périphérique <u>diminue</u> (le rayon atomique diminue)

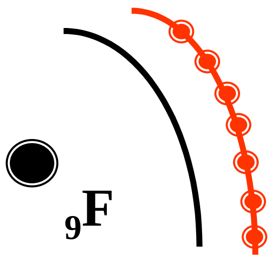
➡ l'énergie d'ionisation augmente.

Exemple :

$_3$Li : $1s^2$ / $2s^1$

$_9$F : $1s^2$ / $2s^2$ $2p^5$

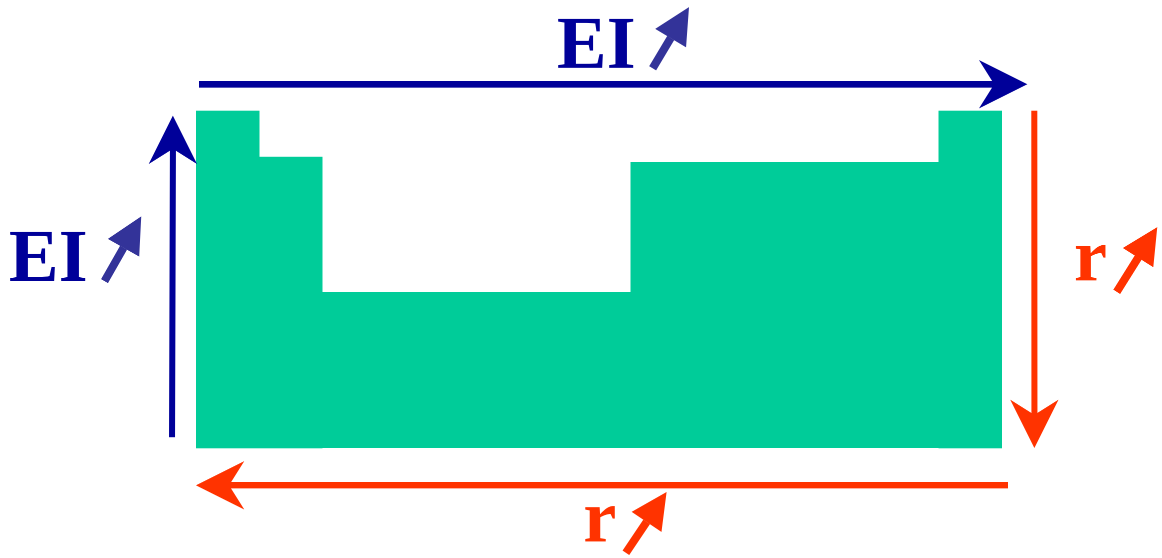




Effet de charge : $EI_1(F) > EI_1(Li)$

$EI_1(F)$ = 1681 kJ.mol^{-1} ; $EI_1(Li)$ = 520 kJ.mol^{-1}

Résumé :



6.4.2. Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique E_{fix}.

L'affinité électronique : **AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation $E_{fix.}$ d'un électron sur un atome isolé $A_{(g)}$** : AE = – $E_{fix.}$

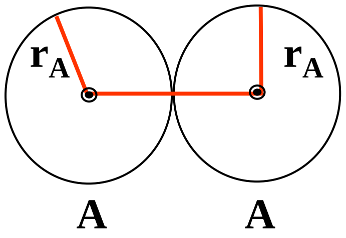
$$A_{(g)} + e^- \xrightarrow{E_{fix.}} A^-_{(g)} \Rightarrow AE = -E_{fix.}$$

Contrairement à l'énergie d'ionisation, **l'affinité électronique peut être positive ou négative**.

Si AE > 0 : $A^-_{(g)}$ a alors une énergie plus faible que $A_{(g)}$: l'ion $A^-_{(g)}$ est plus stable que $A_{(g)}$

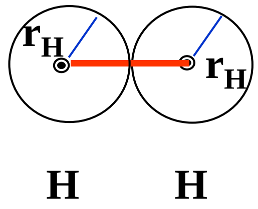
6.4.3. Rayon atomique (rayon de covalence) r_c.

Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par **une liaison de covalence simple**.



$d_{A\text{-}A} = 2\, r_A$

Ex : $H_{2(g)}$



$\Rightarrow r_H = 37$ pm

$d_{H\text{-}H} = 2\, r_H = 74$ pm

Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans $H_2O_{2(g)}$ ($d_{O\text{-}O} = 148$ pm) et non pas dans $O_{2(g)}$ ($d_{O=O} = 121$ pm)

	Li	Be	B	C	N	O	F
Z	3	4	5	6	7	8	9
r_c (pm)	123	89	80	77	75	74	71

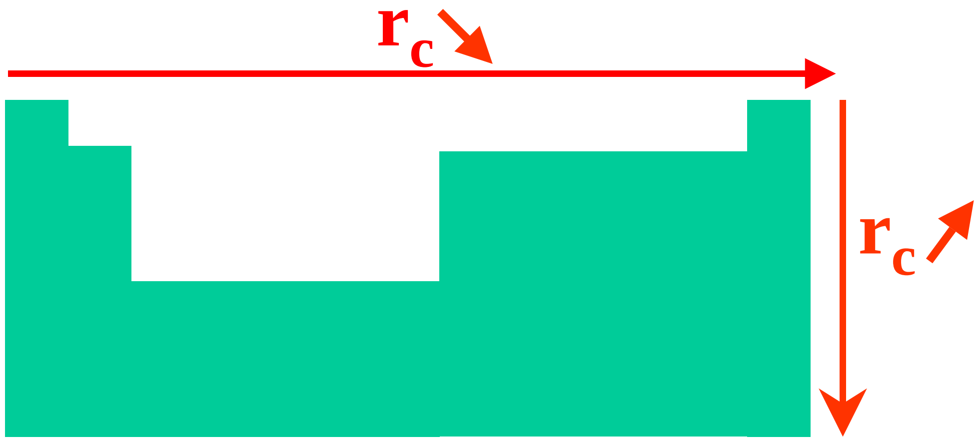
	F	Cl	Br	I	At
Z	9	17	35	53	85
r_c (pm)	71	100	114	134	---

On observe que :

a) r_c diminue dans une période (effet de charge; voir 6.4.1.b))

b) r_c augmente dans une colonne (effet distance; voir 6.4.1.a))

Résumé :



6.4.4. Electronégativité « EN ».

C'est une grandeur qui **mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence ⇒ apparition de charges partielles.**

$$\overset{\delta^+}{\mathbf{A}} \text{———} \overset{\delta^-}{\mathbf{B}}$$

(B est plus électronégatif que A)

Echelles d'électronégativité.

- Echelle de Mulliken.

L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation, EI_1, et de l'affinité électronique, AE.

$$\mathbf{EN} = \frac{\mathbf{(EI_1 + AE)}}{\mathbf{2}} \qquad \text{(en eV)}$$

- Echelle de Pauling.

Elle est basée sur les **énergies de dissociation des liaisons** de molécules diatomiques simples : $E_{A\text{-}A}$, $E_{B\text{-}B}$ et $E_{A\text{-}B}$: énergies **en $\mathbf{kJ.mol^{-1}}$** pour rompre les liaisons A-A, B-B et A-B.
La différence d'électronégativité entre les éléments B et A est donnée par :

$$\left| \mathbf{EN_{(B)} - EN_{(A)}} \right| = \Delta^{1/2}$$

Δ = énergie de résonance

Δ est exprimé en eV

$$\Delta = E_d \text{ (liaison réelle)} - E_d \text{ (liaison covalente à 100 \%)}$$

$$E_d \text{ (liaison covalente à 100 \%)} = \sqrt{E_{A-A} . E_{B-B}}$$

Comme : 1eV équivaut à 96,48 $kJ.mol^{-1}$; $(96,48)^{-1/2} = 0,102$

$$\left| \mathbf{EN_{(B)} - EN_{(A)}} \right| = 0,102 . \sqrt{\mathbf{E_{A-B}} - \sqrt{\mathbf{E_{AA} . E_{BB}}}} \quad \text{(en eV}^{1/2}\text{)}$$

L'échelle de Pauling est une échelle relative : **« EN » de F = 4,0 (en $eV^{1/2}$)**

Application : cas de HF (fluorure d'hydrogène)

$$E_{H-H} = 432\,\text{kJ.mol}^{-1} \qquad \left|EN_{(B)} - EN_{(A)}\right| = 0{,}102 \bullet \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \bullet E_{B-B}}}$$

$$E_{F-F} = 153\,\text{kJ.mol}^{-1} \qquad \left|EN_{(F)} - EN_{(H)}\right| = 0{,}102 \bullet (306)^{1/2} = 1{,}8$$

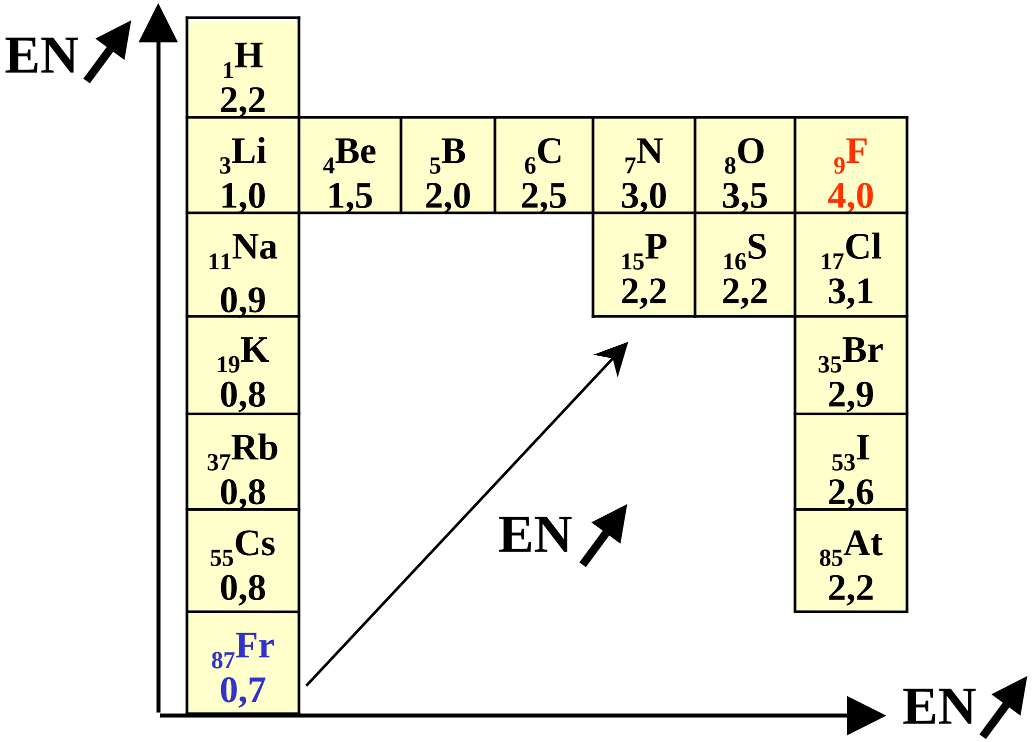
$$E_{H-F} = 563\,\text{kJ.mol}^{-1} \qquad EN_{(H)} = 4 - 1{,}8 = 2{,}2\,(eV^{1/2})$$

$E_{d(H\text{-}F)}$ (cov. à 100 %) = $(432 \times 153)^{1/2}$ = 257 kJ.mol^{-1}
(= moyenne géométrique des énergies de dissociation de $H_{2(g)}$ et de $F_{2(g)}$)

Δ = 563 - 257 = 306 kJ.mol^{-1}

Δ = 306 / 96,48 = 3,17 eV

$(\Delta)^{1/2} = (3{,}17)^{1/2} = 1{,}8\ eV^{1/2}$



Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling (valeurs indiquées en $eV^{1/2}$)

EN augmente :

de gauche à droite dans une période

et

de bas en haut dans une colonne.